

多铁材料 HoMnO_3 中光学吸收和畸变驱动的第一性原理研究*

陈强¹⁾²⁾ 仲崇贵^{1)3)†} 袁国秋¹⁾ 董正超¹⁾³⁾ 方靖淮¹⁾

1) (南通大学理学院, 南通 226007)

2) (南通航运职业技术学院基础部, 南通 226010)

3) (苏州大学物理科学与技术学院, 苏州 215006)

(2013年2月5日收到; 2013年3月12日收到修改稿)

六角钙钛矿结构锰氧化物 HoMnO_3 磁电效应的研究近年来已成为多铁性材料研究中极其重要的一个方面. 本文基于广义梯度近似下的密度泛函理论, 考虑电子自旋的非共线磁性结构, 计算研究了 d 电子在位库仑作用和自旋-轨道耦合作用对 HoMnO_3 的电子结构、轨道杂化和能态密度分布的影响. 结果显示, 当考虑在位库仑排斥势 U 作用时, 强烈的 Ho 5d 与 O(3, 4) 2p 以及 Mn 3d 与 O(1, 2) 2p 间的轨道杂化是驱动 HoMnO_3 发生铁电畸变的根源, 此时能隙和能带的分布为解释实验中发现的强烈的光学吸收峰提供了理论依据, 而自旋-轨道耦合使得 Mn 3d-O(3, 4) 2p 在 ab 平面内的轨道交迭略有增强, 平面内部分能带简并消除, HoMnO_3 材料呈现典型的间接性能隙绝缘体特征.

关键词: 磁电效应, 铁电畸变, 态密度, 光学吸收

PACS: 75.85.+t, 77.80.bn, 71.20.-b, 71.35.Cc

DOI: 10.7498/aps.62.127502

1 引言

在现代电子学研究中, 磁性材料的研究大多已经集中到对材料的多功能性质研究上, 其目标就是发展具有高密度、非挥发性、低能耗的大信息存储器^[1,2]. 而具有自发存在的铁电和铁磁有序的多铁性材料之所以成为国际最前沿的研究, 则是由于通过不同铁性间的耦合及协同作用, 外加电场不仅可以控制材料的磁性性质, 同样外磁场也可以控制材料的介电性质^[3-5]. 而且实验研究发现, 对于有些单相多铁性体系, 由于强烈的自旋-晶格耦合作用, 非共线的自旋翻转还能导致不寻常的动力学效应. 然而, 不管是出于对其基础的物理机理还是从实际应用研究角度考虑, 非共线自旋有序情况下的自旋-轨道耦合以及在位库仑排斥作用都应该是研

究自旋和晶格之间的耦合动力学行为时所必须考虑的因素^[6,7].

六角晶相的 HoMnO_3 是少有的含有双磁性离子的多铁材料之一, 与其他六角稀土钙钛矿材料一样, 具有远高于室温的铁电相变温度^[3,8]和远低于室温的反铁磁有序相变温度^[9,10]. 由于低温下铁电和磁性有序的共存耦合, HoMnO_3 成为研究磁电耦合效应的代表性物质. 通过磁光技术, Lottermoser等^[3]研究发现, 在 HoMnO_3 中外加电场不仅能使得 Ho 离子的亚铁磁性或反铁磁性排列转变成具有较强宏观磁矩的铁磁排列, 而且通过静电场可以控制电子自旋的开和关两种状态, 大大改变了传统意义上电子自旋必须通过磁场控制的概念. Ueland等^[11]发现在 Mn^{3+} 电子自旋发生重新定位的相变时, 磁性散射增强, 而外加电场可使反铁磁畴壁内

* 国家自然科学基金(批准号: 10974104, 50832002)、江苏省自然科学基金(批准号: BK2012655)、江苏省教育厅青蓝工程和南通大学博士研究生科研启动基金资助的课题.

† 通讯作者. E-mail: chgzong@ntu.edu.cn

的净磁化减小导致磁性散射受到压制. 同样外磁场也可诱导其铁电极化改变从而调控其介电性质. Hur 等^[12]研究发现, 当对 HoMnO_3 外加一个中等强度的磁场时, 其介电常数和相对极化都发生很大的变化, 且外磁场增加还将导致 Mn 离子自旋重新定位的相变温度 T_{SR} 向低温移动, $P6'cm'$ 相逐渐收缩直至完全消失. 也许正是由于那些与电子自旋-轨道耦合、电荷输运、在位库仑势以及结构自由度相关的丰富的物理机制, 使得人们愈来愈重视在理论和实验上开展对 HoMnO_3 的磁电耦合及其能谱等的研究.

尽管已有相当多的研究工作对诸如 HoMnO_3 等六角多铁材料中上述的磁电耦合效应做了较为全面的研究^[13-16], 但从成键角度解释驱动 HoMnO_3 铁电畸变起源和光学吸收的工作却很少见^[17,18]. Oak 等^[17]通过密度泛函计算发现反对称的 Ho 离子的 $5d_{z^2}$ 和平面内 O $2p_z$ 之间的轨道杂化是驱动其发生铁电结构相变的主要原因. 我们也曾对 HoMnO_3 中的电子自旋结构进行了共线和非共线计算的比较研究^[18], 但这些研究对自旋失谐驱动的电子结构和轨道杂化变化的认识还很肤浅, 且这些研究都忽视了 HoMnO_3 在手性非共线自旋有序情况下由于自旋-轨道耦合 (SO) 导致的 Dzyaloshinskii-Moriya (DM) 反对称交换作用. 也许 DM 交换作用较小, 但却被认为是磁性驱动铁电极化的重要途径之一^[19,20].

本文基于第一性原理的密度泛函理论, 运用非局域作用下的广义梯度近似 (GGA), 对 Mn^{3+} 电子自旋进行非共线结构计算, 得到了在位库仑排斥

作用与 SO 作用下的 HoMnO_3 的电子结构和能带分布, 仔细分析了由于这两者作用所导致的电子结构、轨道杂化和能带分布的变化, 得到了与实验研究较为一致的结果, 并由此详细讨论了驱动铁电畸变的键驱动机制和光学吸收峰的来源.

2 结构及计算方法

低温下 HoMnO_3 的空间结构具有 $P6_3cm$ 群操作对称性, 晶格常数为 $a = b = 6.126 \text{ \AA}$, $c = 11.501 \text{ \AA}$, 如图 1 所示. 从图 1(a) 中可以清楚地看到 HoMnO_3 的六角结构特征、各离子之间的填充情况以及 Ho 和 Mn 离子的氧配位情况. HoMnO_3 晶体是由双金字塔结构的 MnO_5 层状叠加构成, Ho 离子位于上下两双金字塔之间的平面上. 在铁电相下, 双金字塔中的五个 O 原子不等价, 由位置的对称性可分为位于双金字塔下顶点的 O(1) 和上顶点的 O(2), 因而构成的 O(1)—Mn—O(2) 相对于 c 轴有一定程度的倾斜. 虽然不等价的 O(3) 和 O(4) 几乎与 Mn 原子位于同一平面内, 但 O(4) 在平面偏上. Mn—O(3) 与 Mn—O(4) 的键长不相等, 使得双金字塔发生扭曲. 扭曲的双金字塔降低了晶体结构的对称性, 导致位于两个扭曲双金字塔之间平面上的 Ho 离子产生错位, 偏离平面, 从而分为 Ho(1) 和 Ho(2) 离子. 以两个 Ho 离子为中心, 周围的八个 O 构成配位场, 构成 HoO_8 结构单元, 其中 O(3) 和 O(4) 位于配位场的上下顶点, 如图 1(b) 所示. 计算中不考虑电子自旋对称导致的单胞扩大时, 所用的各原子的分数坐标如表 1 所示^[18].

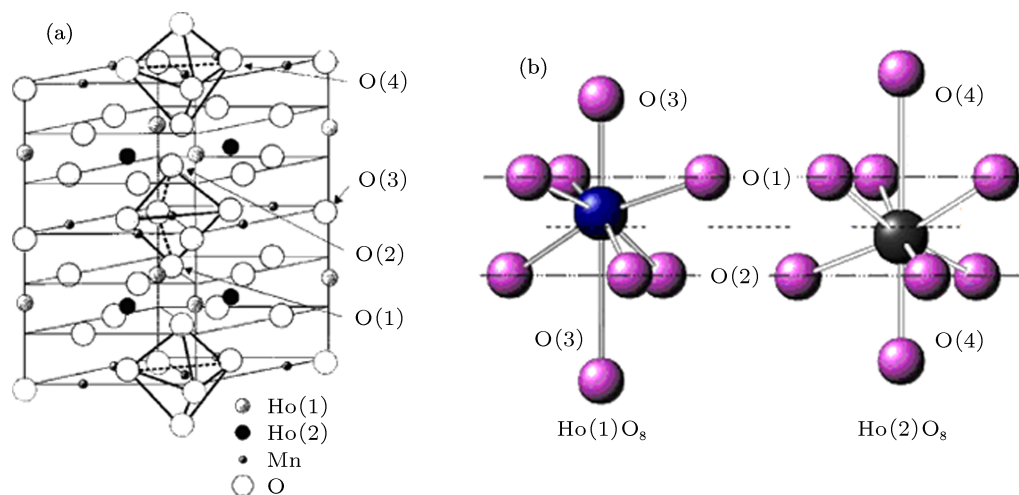


图 1 HoMnO_3 的结构 (a) 晶体结构; (b) HoO_8 结构单元

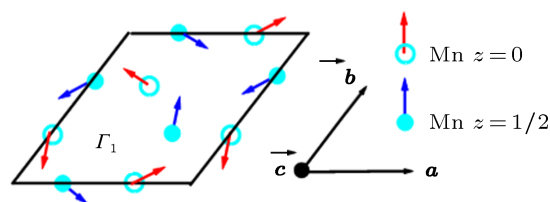
表 1 六角 HoMnO_3 中的原子分数坐标^[18]

原子	Wyck.	x/a	y/b	z/c
Ho(1)	4b	1/3	2/3	0.2311
Ho(2)	2a	0	0	0.2749
Mn	6c	0.3346	0	0
O(1)	6c	0.3058	0	0.1645
O(2)	6c	0.6390	0	0.3356
O(3)	4b	0	0	0.4746
O(4)	2a	1/3	2/3	0.0190

在 HoMnO_3 晶体中, 磁性除了来自于 Mn^{3+} 核外 3d 电子之外, 也有来自于 Ho^{3+} 的 4f 轨道中未配对电子的贡献. 双磁性离子之间的交换耦合作用使得 HoMnO_3 比单磁性的 YMnO_3 磁性相变要复杂很多. 实验发现, 当温度下降到 $T_N = 72 \text{ K}$ 时, Mn^{3+} 首先发生顺磁 - 反铁磁性相变, 这时由于三角格子中电子自旋交换积分的各向异性, 自旋被限制在 ab 平面内彼此 120° 夹角排列, 且呈现 $P6'_3cm'$ 空间对称^[21,22]. 而当温度降低到 $T_{SR} = 40 \text{ K}$ 和 $T_{Ho} = 5 \text{ K}$ 左右时, Mn^{3+} 则连续出现两次基于反铁磁相的自旋重新定位相变^[23]. 第一次是在 T_{SR} 处, 这时所有 Mn^{3+} 自旋在 ab 平面内逆时针旋转 90° , 自旋对称性变化为 $P6'_3cm'$. 而在 T_{Ho} 时, 由于 Ho^{3+} 电子自旋排列出现无序到有序相变, Ho^{3+} 与 Mn^{3+} 间自旋交换耦合使得 Mn^{3+} 自旋再次在 ab 平面内出现旋转相变, 相邻的 Mn^{3+} 自旋反向旋转 90° , 最后定位到 $P6_3cm$ 对称^[23], 如图 2 所示. 对于 Ho^{3+} , 由于其电子自旋有序温度相对很低, 不同的测量方法给出了不同的描述. 如在中子粉末散射和光学二次谐波产生等实验测量中, Nandi 等^[24] 得到在 T_{SR} 到 T_{Ho} 的温度范围内 $4b$ 位置的 Ho(1) 离子都呈现层内铁磁、层间反铁磁耦合的排列方式, 而 $2a$ 位置的 Ho(2) 离子仍保持着顺磁性. 在本文的研究中, 考虑到 Ho 离子自旋构型的不确定性, 我们将 4f 电子作为芯电子考虑, 而对 Mn^{3+} 的电子自旋实现非共线磁性结构计算.

下面运用基于 Hohenberg-Kohn 定理的密度泛函理论 (DFT) 将多电子体系问题化归为单电子体系下的问题来求解, 借助 VASP 软件中的 GGA 和非共线磁性结构计算进行^[25-27]. 计算中平面波截断能量取为 750 eV , 系统能量和电荷密度在布里渊

区内使用标准的 Monkhorst-Pack 方法选择 k 空间的网格点进行积分计算, 对于单胞我们取 $5 \times 5 \times 3$, 单胞能量收敛到 10^{-5} eV , 每个原子上的作用力不超过 0.001 eV . 研究电子 - 离子作用时, Ho 5p5d6s, Mn 3d4s 以及 O 2s2p 电子被作为价电子考虑. 考虑在位库仑作用时, 电子库仑排斥势 U 取 8.0 eV , 交换作用 J 取 0.88 eV ^[17]. 所有计算都对一个包含 30 个原子、大小为 $\sqrt{3}a \times \sqrt{3}a \times c$ 的超原胞进行.


 图 2 HoMnO_3 中 Mn^{3+} 离子的磁性结构

3 结果与讨论

首先, 在不考虑在位库仑势且不计入自旋 - 轨道耦合时, 对 HoMnO_3 的电子态密度 (DOS) 进行 GGA 计算, 得到了总的能带结构和各原子的分波态密度 (PDOS), 如图 3 所示. 由图可见, HoMnO_3 总的电子态密度分布相对比较均匀, 在费米面附近的价带顶和导带底之间形成约为 0.59 eV 的能隙. 价带顶的电子态密度主要来自于 Mn $3d_{xy,x^2-y^2}$ 轨道电子的贡献, 导带底则是 Mn $3d_{z^2}$ 轨道的贡献. Ho 离子的 5d 轨道电子局域于费米面下 -1.5 — -6 eV 的能量范围内, 而所有 O 离子的 2p 电子也主要集中于 -1.5 eV 以下的能量范围内的. 仔细分析离子轨道分波态密度可以发现, Ho 离子 $5d_{z^2}$ 轨道与位于其上下的 O(3) 和 O(4) 离子的 p_z 轨道在费米面下 2 eV 左右一个较小的能量区域内存在强烈的轨道杂化, 而 Ho 与 O(1) 和 O(2) 之间的轨道交迭则发生在能量为 -3 — -4 eV 之间的 $4d_{xy,x^2-y^2}$ 轨道与 O 的 $2p_{x,y}$ 之间, 但轨道杂化的强度要明显小于前者. 可以推测 HoMnO_3 中 Ho^{3+} 偏离 O 离子配位场中心可能与 Ho $4d$ -O(3,4) $2p_z$ 轨道间的杂化相关, 但由于价带和导带之间的能隙远小于光学吸收^[28], 而且态密度分布也与声子散射谱 (PES)^[29] 结果不一致, 可见未考虑在位库仑势时给出的电子态密度还是不很准确, 我们也不能由此给出铁电畸变与电子轨道杂化之间的必然关联.

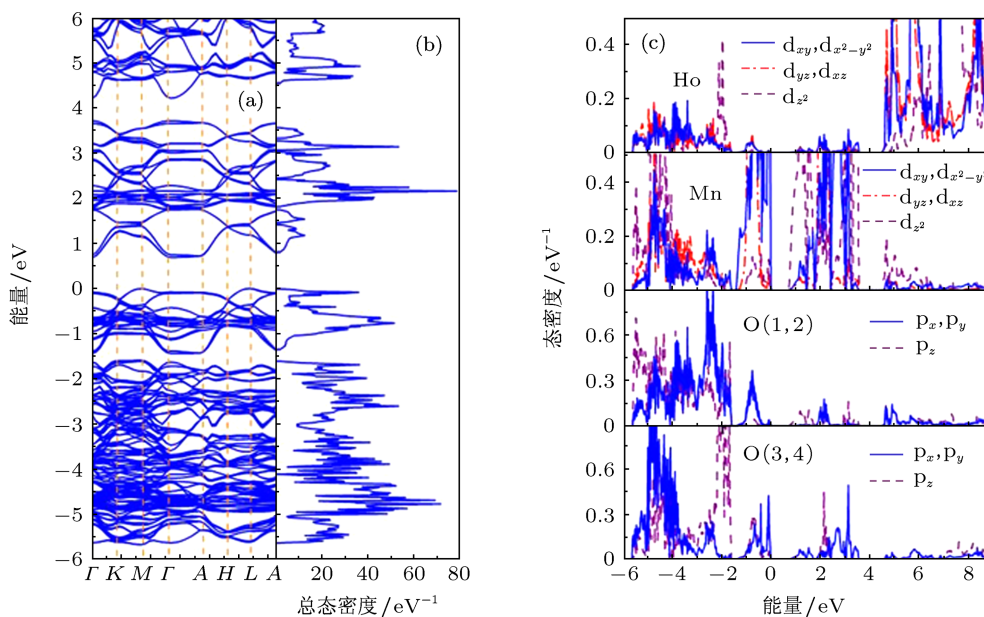


图3 不考虑在位库仑作用和自旋-轨道耦合时得到的 (a) 能带密度; (b) 总的电子态密度; (c) 各离子轨道分波态密度

计入在位库仑势 U 后, 得到的计算结果如图 4 所示. 由于考虑了电子之间的库仑排斥作用, 电子态的分布趋于局域, 能隙的劈裂加大, 由未考虑在位库仑势时的 0.59 eV 加大到现在的 1.52 eV , 而且由于双金字塔中心离子 Mn^{3+} 的 $3d_{z^2}$ 导带的贡献, HoMnO_3 在费米面附近的导带被劈裂成两个能级, 较低的能级局限于 1 eV 左右的能量范围内, 而另一相对较高的能带则开始于费米面以上 4.6 eV 左右. 也就是说, 当电子从被占据的价带跃迁到未被电子填充的导带时, 可能形成两个不同的光学吸收

峰. 如果电子直接跃迁到较低的导带能级, 将激发 1.52 eV 的光学吸收, 而如果电子吸收较多的能量, 就更有可能在 4.6 eV 以上形成较强烈的吸收峰, 可见这样的能带分布为解释 HoMnO_3 中的光学跃迁^[28] 提供了依据. 通过对 HoMnO_3 材料的光谱分析, Choi 等^[28] 观察到除了 1.7 和 2.3 eV 的两个光学跃迁外, 更主要的光学跃迁则发生在 5.0 eV 左右. 显然, 我们的计算结果与实验值符合得较好, 计算结果略小于实验值可能是因为计算中我们所设置的在位库仑势偏小所致.

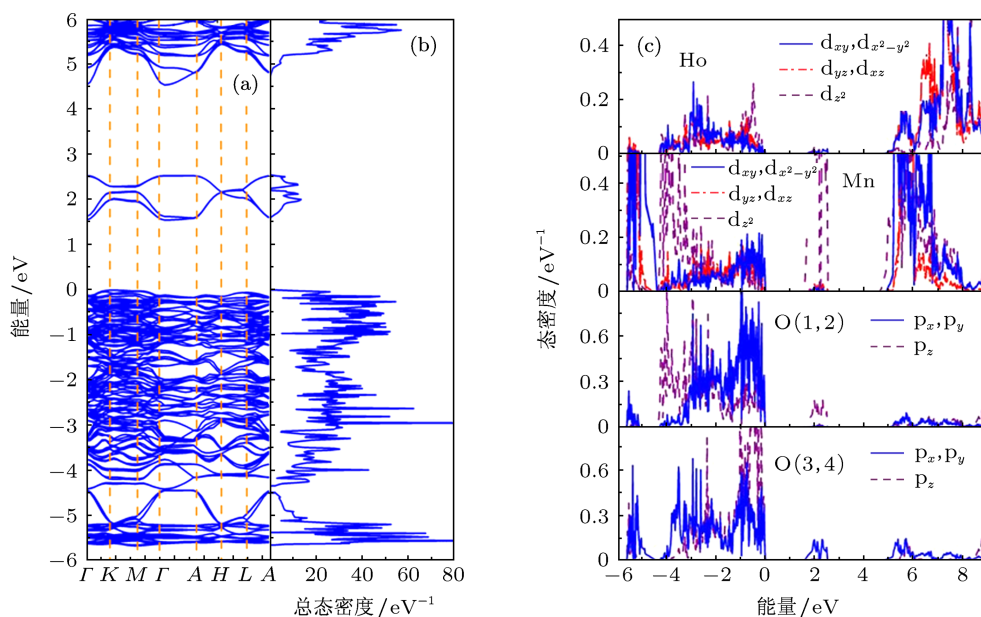


图4 考虑在位库仑势 U 后得到的 (a) 能带密度, (b) 总的电子态密度, (c) 各离子轨道分波态密度

对于这些光学跃迁的产生机理,特别是 1.7 eV 的光学跃迁理论上有着不同的争论.一种解释认为它来源于 O 2p 到 Mn 3d 电子的电荷转移跃迁,因为最高的被电子占据的价带是 O 2p 态,最低的空态是 Mn 3d_{z²} 态,而 Mn 3d 态其他的价带也都具有相对较低的能级^[29].也有解释认为这些光学跃迁来源于 Mn 3d 电子本身之间的在位 d—d 电子跃迁^[30].由于六角 HoMnO₃ 有着 Mn—O 三角双金字塔笼状结构, Mn 离子的 3d 轨道被劈裂成两个能级相对较低的两重简并态和一个能级较高的单重态. d_{yz}, d_{xz} 构成最低能级简并态,其次是 d_{xy}, d_{x²-y²}, 而 d_{z²} 占据着最高能级.因此,光学吸收峰应该归因于被电子占据的 d_{yz}, d_{xz} 轨道和 d_{xy}, d_{x²-y²} 轨道电子到没有电子占据的 d_{z²} 空轨道的电子跃迁.然而根据选择定则,理论上在位 d—d 轨道之间的电偶极跃迁是被禁止的.但在许多相变金属氧化物中, O 2p 和相变金属 nd 带之间强烈的轨道杂化为此类跃迁提供了可能^[31].根据此理论,从图 4(b) 不难发现, 1.7 和 5.0 eV 的两个吸收峰应归因于电子由 Mn 3d_{xy,x²-y²} 与同平面内 O 2p_{xy} 的轨道杂化形成的杂化态向未被电子占据的 Mn 3d_{z²} 空轨道实行带间跃迁的结果.而 2.3 eV 的吸收峰则应当是由于 Mn 3d_{xz,yz} 与平面内 O 2p_{xy} 轨道杂化态电子向 3d_{z²} 轨道跃迁形成的.

事实上,仔细分析 HoMnO₃ 的电子态密度以及体内 MnO₅ 和 HoO₈ 的晶体结构构型不难发现,不仅平面内的 O 2p 态与 Mn 3d 态电子发生强烈的轨道杂化,使得电子的带间跃迁成为可能,而且 Ho(1, 2) 与 O(3, 4) 之间、Mn 与 O(1, 2) 之间在 z 轴方向也会发生强烈的轨道杂化,如图 4 所示.也许正是这些杂化共同驱动了 HoMnO₃ 在 z 轴方向铁电极化的产生.就像在正交钙钛矿结构 BaTiO₃ 中那样,由于中心 Ti 离子 d 态空轨道与位于其上下邻近的 O 2p 轨道电子的强烈杂化驱动 Ti 离子偏离对称中心,产生沿 c 轴方向的铁电极化.而同样对于六角结构 YMnO₃, 一个方向性 d⁰ 原理也曾被提出用来解释其中的铁电极化机理问题^[32].

对于 HoMnO₃, 首先,由于 Ho 离子 5d 态为空,因此它极易与位于其上下位置的 O 2p 态发生强烈的轨道杂化从而驱动 Ho 离子产生偏离中心的位移.从图 4 中不难看到, Ho 离子 5d 空轨道与 O(3, 4) 离子的 2p 轨道在费米面下 -4—0 eV 范围内都将发生轨道杂化,引起电荷的重新分布,而尤其明

显的是 Ho 5d_{z²} 与 O 2p_z 在费米面下以 0.5 eV 为中心,上下约 1 eV 的能量范围内形成的轨道杂化.同样,比较 Mn 3d 与位于其位置上下 O(1, 2) 的 2p 轨道的电子态密度可发现,虽然 Mn 3d_{xy,x²-y²} 和 3d_{xz,yz} 被电子占据,但由于 Mn 3d_{z²} 轨道为空,它在费米面下 -2—4 eV 这样一个很宽的能量范围内与 O(1, 2) 2p_z 态发生了极为明显的轨道杂化,根据 d⁰ 性原理,这个杂化理应驱动了 Mn 离子的中心位移,然而从 MnO₅ 的对称性结构来看,似乎 Mn 离子仍位于氧八面体中心.也就是说,虽然该杂化未驱动 Mn 离子产生较大位移,但是它驱动 O(1)—Mn—O(2) 相对于 c 轴发生了明显的倾斜, O(1)—Mn 键与 Mn—O(2) 键的夹角略小于 180°, MnO₅ 的晶体结构畸变,对称性发生破缺,从而产生铁电极化.

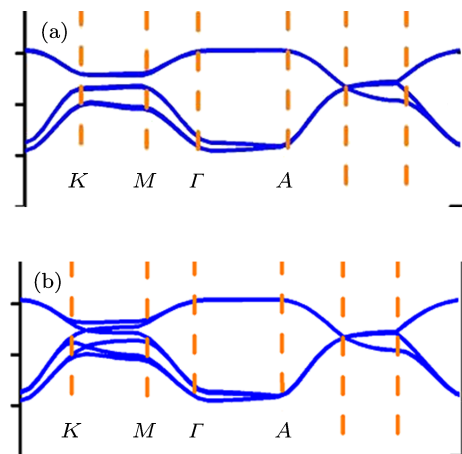


图 5 部分能带结构比较 (a) 未考虑自旋-轨道耦合作用; (b) 考虑自旋-轨道耦合作用后 Mn 3d 态的能级简并略有消除

考虑自旋-轨道耦合作用后,发现 HoMnO₃ 的能带结构和电子态密度分布与未考虑自旋-轨道耦合作用时略有变化,但这种变化不是很大,主要表现在 Mn 3d 与平面内 O(3, 4) 2p 轨道的杂化有所增强, 3d 态的部分简并消除,而 Ho 离子各轨道电子态密度基本未变.这主要是因为 Ho 离子的磁性 4f 电子作为芯电子考虑时忽略了这些电子的自旋与轨道之间的耦合.在图 5 中比较了考虑自旋-轨道耦合作用前后 Mn 3d 能态中变化较大的部分.可见,考虑自旋-轨道耦合作用后,态的劈裂在细节上变得更明显了,部分简并被明显消除,特别是 Mn 3d 态电子在平面 KM 方向上的分布.这是由于在铁电结构下, Mn 离子所处的六面体晶场的对称性降低,考虑其处于平面内非共线的电子自旋与 3d 轨道的耦合作用后, 3d 轨道对称性也相应降低,从而使得

Mn 3d 在部分方向上能量简并有所消除. 此外, 无论是从未考虑自旋 - 轨道耦合还是考虑自旋 - 轨道耦合给出的能带结构中, 我们都可以得到其具有典型的间接性能隙的绝缘体特征, 其价带顶在 K 点而导带底位于 Γ 点处, 即电子由价带向导带的跃迁均为间接跃迁, 光学吸收峰是源于电子间接跃迁的结果.

4 结论

本文基于广义梯度近似下的密度泛函理论, 利用投影缀加平面波方法, 计算得到了 HoMnO_3 的电子态密度分布和能带结构, 分析了 HoMnO_3 中光学吸收和铁电极化的驱动机制. 在未考虑在位库仑势

U 的情况下, 能态的分布相对比较均匀, 在费米面附近的电子态密度分布、未被电子占据的空带分布以及电子可能的跃迁情况均与实验结果显著不符. 计入在位库仑势 U 后, 能隙得到了明显提高, 各离子的分波电子态劈裂明显, 其态密度分布以及电子可能的跃迁与实验结果较为接近, 其能态分布也为解释实验中发现的强烈的光学吸收提供了理论依据, 而相关离子间的电子轨道杂化也为 HoMnO_3 中铁电极化的驱动机制提供了理论解释. 考虑自旋-轨道耦合作用后, 虽然电子态密度无明显变化, 但平面内的能态简并部分消除, 部分轨道的杂化有所增强, HoMnO_3 表现出间接性绝缘体的特征.

- [1] Ma J, Hu J M, Li Z, Nan C W 2011 *Adv. Mater.* **23** 1062
- [2] Wang K F, Liu J M, Ren Z F 2009 *Adv. Phys.* **58** 321
- [3] Lottermoser T, Lonkai T, Amann U, Hohlwein D, Ihringer J, Fiebig M 2004 *Nature* **430** 541
- [4] Wadati H, Okamoto J, Garganourakis M, Scagnoli V, Staub U, Yamasaki Y, Nakao H, Murakami Y, Mochizuki M, Nakamura M, Kawasaki M, Tokura Y 2012 *Phys. Rev. Lett.* **108** 047203
- [5] Han T C, Lin J G 2009 *Appl. Phys. Lett.* **94** 082502
- [6] Cheong S W, Mostovoy M 2007 *Nature Mater.* **6** 13
- [7] Eerenstein W, Mathur N D, Scott J F 2006 *Nature* **442** 759
- [8] Litvinchuk A P, Iliev M N, Popov V N 2004 *J. Phys.: Condens. Matter* **16** 809
- [9] Vajk O P, Kenzelmann M, Lynn J W, Kim S B, Cheong S W 2005 *Phys. Rev. Lett.* **94** 087601
- [10] Katsufuji T, Mori S, Masaki M, Moritomo Y, Yamamoto N, Takagi H 2001 *Phys. Rev. B* **64** 104419
- [11] Ueland B G, Lynn J W, Laver M, Choi Y J, Cheong S W 2010 *Phys. Rev. Lett.* **104** 147204
- [12] Hur N, Jeong I K, Hundley M F, Kim S B, Cheong S B 2009 *Phys. Rev. B* **79** 134120
- [13] Vermette J, Jandl S, Orlita M, Gospodinov M M 2012 *Phys. Rev. B* **85** 134445
- [14] Zhong C G, Chen Q, Dong Z C, Fang J H 2011 *Journal of Nantong University* (Nat. Sci. Ed.) **10** 58 (in Chinese) [仲崇贵, 陈强, 董正超, 方靖淮 2011 南通大学学报 (自然科学版) **10** 58]
- [15] Guo X, Wang X, Zheng W, Tang W H 2010 *Acta Phys. Sin.* **59** 2815 (in Chinese) [郭熹, 王霞, 郑鹗, 唐为华 2010 物理学报 **59** 2815]
- [16] Zhong C G, Cao H X, Fang J H, Jiang X F, Ji X M, Dong Z C 2010 *Appl. Phys. Lett.* **97** 049103
- [17] Oak M A, Lee J H, Jang H M 2011 *Phys. Rev. B* **84** 153106
- [18] Zhong C G, Fang J H, Yang J H, Dong Z C, Jiang X F 2011 *Acta Phys. Chim. Sin.* **27** 388 (in Chinese) [仲崇贵, 方靖淮, 杨建华, 董正超, 江学范 2011 物理化学学报 **27** 388]
- [19] Mochizuki M, Furukawa N 2009 *J. Phys. Soc. Jpn.* **78** 053704
- [20] Mochizuki M, Furukawa N 2009 *Phys. Rev. B* **80** 134416
- [21] Lorenz B, Litvinchuk A P, Gospodinov M M, Chu C W 2004 *Phys. Rev. Lett.* **92** 087204
- [22] Brown P J, Chatterji T 2008 *Phys. Rev. B* **77** 104407
- [23] Fiebig M, Lottermoser T, Pisarec R V 2003 *J. Appl. Phys.* **93** 8194
- [24] Nandi S, Kreyssig A, Tan L, Kim J W, Yan J Q, Lang J C, Haskel D, McQueeney J, Goldman A I 2008 *Phys. Rev. Lett.* **100** 217201
- [25] Perdew J P, Burke K, Ernzerhof M 1996 *Phys. Rev. Lett.* **77** 3865
- [26] Blochl P E 1994 *Phys. Rev. B* **50** 17953
- [27] Kresse G, Joubert D 1999 *Phys. Rev. B* **59** 1758
- [28] Choi W S, Kim D G, Seo S S A, Moon S J, Lee D, Lee J H, Lee H S 2008 *Phys. Rev. B* **77** 045137
- [29] Kang J S, Han S W, Park J G, Wi S C, Lee S S, Kim G, Song H J, Shin H J, Jo W, Min B I 2005 *Phys. Rev. B* **71** 092405
- [30] Souchkov A B, Simpson J R, Quijada M, Ishibashi H, Hur N, Ahn J S, Cheong S W, Millis A J, Drew H D 2003 *Phys. Rev. Lett.* **91** 027203
- [31] Lee J S, Lee Y S, Noh T W, Char K, Park J, Oh S J, Park J H, Eom C B, Takeda T, Kanno R 2001 *Phys. Rev. B* **64** 245107
- [32] Filippetti A, Hill N A 2002 *Phys. Rev. B* **65** 195120

Research on optical absorption and distortion driving in multiferroic HoMnO_3 from the first principles*

Chen Qiang¹⁾²⁾ Zhong Chong-Gui^{1)3)†} Yuan Guo-Qiu¹⁾
Dong Zheng-Chao¹⁾³⁾ Fang Jing-Huai¹⁾

1) (School of Sciences, Nantong University, Nantong 226007, China)

2) (Department of Basic Courses, Nantong Shipping College, Nantong 226010, China)

3) (School of Physical Sciences and Technology, Suzhou University, Suzhou 215006, China)

(Received 5 February 2013; revised manuscript received 12 March 2013)

Abstract

The study on magnetoelectric effect in hexagonal perovskite structure HoMnO_3 has become a very important aspect in the research of multiferroic materials. In this paper, using the first principles based on the generalized gradient approximation of density functional theory and considering the noncollinear magnetic structure calculation, the effects of the interaction between on-site Coulomb of d electron and spin-orbit coupling on the electronic density of states and energy band structure of HoMnO_3 are calculated and investigated. The calculations show that due to the on-site Coulomb interaction, the strong hybridization of Ho 5d with O(3, 4) 2p and Mn 3d with O(1, 2) 2p orbits are considered as the origin of driving force for the ferroelectric distortion. At the same time, the distributions of the energy gap and energy band provide a theoretical support for the explanation of strong optical absorption peak in experiment. In addition, the spin-orbit coupling makes the orbital hybridization of Mn 3d with O(3, 4) 2p within the *ab* plane strengthened, and the partial energy degeneracy in the *ab* plane is eliminated. The HoMnO_3 is shown to possess the insulator characteristics of typical indirect energy gap.

Keywords: magnetoelectric effect, ferroelectric distortion, electron density of states, optical absorption

PACS: 75.85.+t, 77.80.bn, 71.20.-b, 71.35.Cc

DOI: 10.7498/aps.62.127502

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 10974104, 50832002), the Natural Science Foundation of Jiangsu Province, China (Grant No. BK2012655), the Qing Lan Project of Education Department of Jiangsu Province, China, and the Initializing Fund on Scientific Research of Doctors in Nantong University, China.

† Corresponding author. E-mail: chgzhong@ntu.edu.cn